

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246789

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

C 0 9 D 4/00

C 0 8 F 2/48

230/08

C 0 8 K 3/36

C 0 8 L 43/04

F I

C 0 9 D 4/00

C 0 8 F 2/48

230/08

C 0 8 K 3/36

C 0 8 L 43/04

9-1999

1026

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-357112

(22) 出願日 平成10年(1998)12月16日

(31) 優先権主張番号 9716321 French doc

(32) 優先日 1997年12月23日 priority

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 598039910

クラリアン・(フランス)・ソシエテ・ア
ノニム

フランス国92800 プトー、アヴニユ、ド
ゥ、プレジダン、ウイールソン 70

(72) 発明者 エリック・ジャキノ

フランス国60350 トロスリ、ブルイユ、
ル、ド、ラ、ピエール、ソテ 4

(72) 発明者 アルマン・エラニャン

フランス国92400 クルブヴォワ、ル、フ
ラン克蘭 12

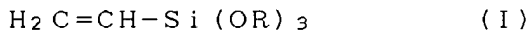
(74) 代理人 弁理士 安達 光雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 熱又は放射線によって硬化可能な被覆を得るためのシリコアクリル組成物、製造方法及び用途

(57) 【要約】

【課題】 好適なシリコアクリル組成物を得る。

【解決手段】 シリカ、シラン及び多官能アクリルモノ
マーを含有する極めて低い水(1.5%未満)及び揮発
性溶剤含有量を有する、熱又は放射線によって、ラジカ
ル機構によって重合可能な、流体であるシリコアクリル
組成物において、シリカがシロキサン結合で一緒に連結
しない、5~100nmの平均直径を有する、個別化さ
れた粒子の形であること、シランが式(I)のビニルシ
ラン



(式中、Rはメチル又はエチルラジカルを表す)である
こと、多官能アクリルモノマーがトリプロピレングリコ
ールジアクリレート(TPGDA)であること、式

(I)のビニルシランの量が使用されたシリカのm²あ
たり0.01ミリモル~0.1ミリモルであること、及びシリ
コアクリル組成物が水のように無色透明でありかつ経時
的に安定であることを特徴とするシリコアクリル組成物。

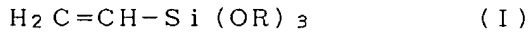
Jacquinet, Eric et al.

"Silicoacrylic composition
for providing thermosetting
or radiation curable coating"

see EP 926170 A

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカ、シラン及び多官能アクリルモノマーを含有する極めて低い水（1.5%未満）及び揮発性溶剤含有量を有する、熱又は放射線によって、ラジカル機構によって重合可能な、流体であるシリコアクリル組成物において、シリカがシロキサン結合で一緒に連結しない、5～100nmの平均直径を有する、個別化された粒子の形であること、シランが式（I）のビニルシラン



（式中、Rはメチル又はエチルラジカルを表す）であること、多官能アクリルモノマーがトリプロピレングリコールジアクリレート（TPGDA）であること、式

（I）のビニルシランの量が使用されたシリカの m^2 あたり0.01ミリモル～0.1ミリモルであること、及びシリコアクリル組成物が水のように無色透明でありかつ経時的に安定であることを特徴とするシリコアクリル組成物。

【請求項2】 シリコアクリル組成物が5～60重量%のシリカを含有することを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】 シリコアクリル組成物が25～35重量%のシリカを含有することを特徴とする請求項2記載の組成物。

【請求項4】 シリコアクリル組成物が10～50nmの平均直径を有する、シロキサン結合で一緒に連結しない、個別化された粒子の形のシリカを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の組成物。

【請求項5】 シリコアクリル組成物が、シリカがシロキサン結合で一緒に連結しない、5～100nmの平均直径を有する、個別化された粒子の形である水性酸シリカゾル（前記ゾルは所望量のトリプロピレングリコールジアクリレート及びイソプロピルアルコールを含有する）を攪拌下、周囲温度で一緒に混合し、次いでこの混合物を水及び揮発性溶剤の除去まで50℃未満の温度で、減圧及び攪拌下で蒸留に供することによって得られることができることを特徴とする請求項1～4のいずれか記載の組成物。

【請求項6】 所望の量及び等級のシリカ、選択された量の式（I）のビニルシラン、所望量のトリプロピレングリコールジアクリレート及びイソプロピルアルコールを含有する水性酸シリカゾルを攪拌下、周囲温度で一緒に混合し、次いでこの混合物を水及び揮発性溶剤の除去まで50℃未満の温度で、減圧及び攪拌下で蒸留に供することを特徴とする請求項1～5のいずれか記載の組成物のための製造方法。

【請求項7】 水性シリカゾルが1～3のpHを有することを特徴とする請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 放射線によって又は熱によって、ラジカル重合によって得られた、摩耗に対して保護する透明及

びクリアな被覆の製造のために使用することを特徴とする請求項1～5のいずれか記載の組成物。

【請求項9】 放射線によって又は熱によって、ラジカル重合によって得られた、透明及びクリアな耐引掻性ワニスの製造のために使用することを特徴とする請求項1～5のいずれか記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は極めて低い水及び揮発性溶剤含有量を有する、熱又は放射線によって、ラジカル機構によって重合可能であり、流体であり、水のように無色透明であり、経時的に安定であるシリコアクリル（silicoacrylic）組成物、その製造方法及び耐摩耗性及び耐引掻性を有する被覆を得るための用途に関する。

【0002】

【従来の技術】合成有機ポリマー、特に一定の（メタ）アクリル又はテレフタル樹脂の如き太陽光に対して透明である有機ポリマーはそれらの低い耐摩耗性及びそれらの引掻傾向によって、それらの開発において制限されている。これらの欠点を克服するために、シリカ粒子、1以上の重合可能なアクリルモノマー及び所望により1以上のシランを含有する、水性又は非水性組成物のフィルムの、光開始剤の存在下の光重合による耐引掻性及び耐摩耗性の被覆でそれらを保護することがしばしば提案されている。これらの組成物については、特にUS-A 4348462、4455205、4478876、4486504、4491508、4822828、5260350、5374483、5232964及びEP-A 317858に記載されているものを挙げることができる。

【0003】EP-A 317858によれば、組成物は少なくとも60%がビニルシラントイプであるシラン、好ましくは水溶性の多（メタ）アクリレートタイプのモノマー、及び低級アルカノール（好ましくはイソプロパノール）とコロイドシリカの部分縮合物を含有する溶剤媒体中で製造される。溶剤媒体中のこの混合物は、耐摩耗性被覆を得るために合成フィルム上に適用される。これらの組成物は使用時に蒸発されなければならない相対的に有意な量の溶剤を含有する。

【0004】US-A 5232964によれば、少なくとも一つの多官能アクリレートモノマー、シラン、溶媒中に分散されるコロイドシリカ及び着色適性を与える4級アンモニウム塩を含有する、放射線で硬化後に透明で着色可能であり、しかも耐摩耗性がある被覆を形成する組成物が製造される。

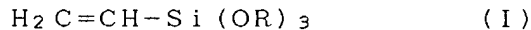
【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらの文献に記載された組成物は摩耗及び引掻に対する保護性及び付着性に関して良好な性能を被覆に与えるが、特にコスト、流動

性及び安定性に関してさらに一層改良された品質を有する組成物が現時点でなお求められている。出願人は重合後に硬くて付着性があり、しかも良好な耐摩耗性及び耐引掻性を有する被覆を製造する、極めて低い水及び揮発性溶剤含有量を有する、高濃度のシリカを有する、熱又は放射線によって、ラジカル機構によって重合可能である、水のように流体で無色透明である組成物を発見した。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明はシリカ、シラン及び多官能アクリルモノマーを含有する極めて低い水及び揮発性溶剤含有量を有する、熱又は放射線によって、ラジカル機構によって重合可能な、水のように流体で無色透明であるシリコアクリル組成物において、シリカがシロキサン結合で一緒に連結しない、5～100 nmの平均直径を有する、個別化された粒子の形であること、シランが式(I)のビニルシラン



(式中、Rはメチル又はエチルラジカルを表す)であること、多官能アクリルモノマーがトリプロピレングリコールジアクリレート(TPGDA)であること、及びシリコアクリル組成物が水のように無色透明でありかつ経時的に安定であることを特徴とするシリコアクリル組成物に関する。

【0007】本発明による系では「放射線によって重合可能」という用語は被覆が光開始剤を要求せずに電子ビーム下で又は光開始剤を存在させて紫外線下で硬化されうことを意味し、「熱によって重合可能」という用語は被覆がラジカル触媒の存在下での熱処理によって硬化されうことを意味する。

【0008】本発明のさらなる特別な態様では5～60重量%のシリカを含有することを特徴とする上述の組成物である。

【0009】これらの最後に挙げられた組成物のうち、本発明の特別な態様では5～100 nm、好ましくは10～50 nmの平均直径を有する、シロキサン結合と一緒に連結しない、個別化された粒子の形のシリカを25～35重量%含有することを特徴とする組成物である。

【0010】上記組成物のうち、シリカの m^2 あたり0.01ミリモル～0.1ミリモルの式(I)のビニルシランを含有することを特徴とする組成物を特に挙げることができる。

【0011】本発明による組成物は経時的に安定である。実際、製品の製造後6ヶ月間、適切な貯蔵のための最適条件下で(熱及び光から保護)、溶液はなおクリア(clear)で無色透明であることが気づかれる。

【0012】シリカの沈降もシリカ又はシランからのゲルの形成も全くないことが気づかれる。くもり(cloudy or haze)現象の外観も全くないことが気づかれる。

【0013】本発明による組成物はまた流体である。7

80 rev/minでBrookfield RVT装置を用いて20℃で測定されたブルックフィールド粘度は200 mPa・s未満である。それらは実質的に水及び揮発性溶剤を含有しない。それらは1.5重量%未満、最も好ましくは最大1.2重量%の水を含有する。

【0014】本発明による組成物はそれ自体TPGDAと相溶性のある有機溶媒と相溶性がある。明らかにそれらは所望によりそれらのシリカ濃度を低下させるためにTPGDAで希釈することができる。

【0015】本発明によれば、上で規定したような組成物は所望の量及び等級のシリカ、選択された量の式

(I)のビニルシラン、所望量のTPGDA及びイソプロピルアルコールを含有する水性酸シリカゾル(aqueous acid silica sol)を、式(I)のビニルシランの量が使用したシリカの m^2 あたり0.01ミリモル～0.1ミリモルになるように、攪拌下、周囲温度で混合し、次いでこの混合物を水及び揮発性溶剤の除去まで50℃未満の温度で、減圧及び攪拌下で蒸留に供し、本発明による組成物を得ることを特徴とする方法によって製造されることができる。

【0016】また、本発明はシリカがシロキサン結合と一緒に連結しない、5～100 nmの平均直径を有する、個別化された粒子の形である水性酸シリカゾル(前記ゾルは所望量のトリプロピレングリコール及びイソプロピルアルコールを含有する)を攪拌下、周囲温度で混合し、次いでこの混合物を水及び揮発性溶剤の除去まで50℃未満の温度で、減圧及び攪拌下で蒸留に供することによって得られることを特徴とする上記組成物である。

【0017】水及び揮発性溶剤の除去後、シリカ粒子はその親水性を失い、TPGDAに分散されることができる。本発明による組成物の安定性は驚くべきほどであり、それはその用途にとって特に有利である。

【0018】実際、溶剤を含有しない組成物を得ることは工業的に極めて重要であり、それは経時的に安定である。この目的は使用されるシリカの量(特に使用されるコロイドシリカの粒子の表面積)の関数として式(I)のビニルシランの量を調整することによって達成された。

【0019】試験は他の多官能アクリレートモノマーに関して出願人によって実施されたが、得られた組成物は最初にくもり現象を示し、次いで2、3週間後にゲル化したように経時的に安定でなかった。

【0020】本発明によれば、水性酸シリカゾルは8～10のpHを有する基本的な工業用シリカの水性ゾルの、酸の形のイオン交換樹脂を用いた公知の技術に従った処理によって即時に製造される。

【0021】これらの水性シリカゾルは工業的に入手可能であり、特にそれらはKLEBOSOL(登録商標)の名称の下で出願人によって販売されている。

【0022】本発明に使用される水性シリカゾルは1〜3、好ましくは約2のpHを有する、シロキサン結合で一緒に連結しない、5〜100nmの平均直径を有する、個別化された粒子の形のシリカを60重量%まで含有する。シリカゾルの大多数は非晶質で非孔質のシリカの個別化された球状粒子から形成され、シリカ粒子の内部は2.2g/cm³の密度を有する無水シリカからなることが知られている(The Chemistry of Silica, R. K. Iler-Wiley Interscience 1979 p.7)。

【0023】粒子が2.2g/cm³の密度を有する非晶質シリカからなる前提では、ナノメーターで表示される直径(d)とグラムあたりのm²で表示される比表面積(S)の間に簡単な関係が存在することが知られている。この関係は下記のようになる：

$$S = 2720/d$$

(The Chemistry of Silica, R.K. Iler-Wiley Interscience 1979 p.465)。本発明によれば、式(I)のビニルシラン及びTPGDAは工業用製品である。

【0024】TPGDAは商標SARTOMER(登録商標)下でCRAY VALLEY社によって、商標TPGDA下でUCB/RADCURE社によって又は商標ACTILANE(登録商標)424下でAKROS社によって特に販売されている。

【0025】ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランはそれぞれブランド名Dynasilan VTMO及びDynasilan VTEU下でHUELS社によって及びそれぞれブランド名SILQUEST A-171及びSILQUEST A-151下でWITCO社によって販売されている。

【0026】本発明による組成物は高濃度のシリカのため水のような流動性、無色透明性、及び経時安定性の如き有用な特性を有する。それらは前述した様々なタイプの支持体上に容易に付着させることができ、しかも熱、ラジカル機構によって又は放射線(UV又は電子ビーム)によって容易に硬化させることができ、それは支持体に対する良好な付着性及び良好な耐摩耗性及び耐引掻性を有する薄いフィルム形成に導き、それは無色透明の保護被覆の製造のために特に有用である。

【0027】組成物の澄明性(limpidity)はおそらくまず第1にシランの屈折率(n=1.46)とTPGDAのそれ(n=1.45)の間の屈折率nの極めて小さい相違を生じる。

【0028】本発明による組成物は10〜50nmの直径を持つシリカ粒子を有し、それゆえそれらは建造物に使用される光学ガラス又は透明プラスチック材料の如き透明プラスチック上に及び他の支持体(不透明プラスチック材料、ガラス、木、金属)上に耐引掻性ワニスを得るために特に有用である。

【0029】

【実施例】本発明を下記実施例により示す。これらの実施例では、水分分析はKarl Fischer法を用いて実施し、シ

リカ含有量は既知重量のサンプルの1000℃のか焼(calcination)によって測定された。

【0030】実施例1

下記のを周囲温度で攪拌下、一緒に混合する：

— 70重量%の水を含有する、新しく製造された酸シリカゾル(acid silicasol)833g(即ち、水583.1g及び30重量%シリカ(即ち、pH=2を有し、シロキサン結合で一緒に連結しない、25nmの平均直径を有する個別化された粒子の形のシリカ249.9g))；

— イソプロピルアルコール4182g(即ち、水性シリカゾルの水に対して717重量%)；

— トリプロピレングリコールジアクリレート422g(即ち、TPGDA1.47mol)；

— ビニルトリメトキシシラン109g(即ち、シリカのm²あたり0.0273ミリモルのシラン)。

【0031】かくして得られた反応混合物を次いで外部浴の温度を約42℃に維持しながら約115ミリバールの減圧下で蒸留に供する。約3時間の蒸留後、外浴の温度を漸次46±1℃にとり、20ミリバールの圧力及び蒸留を30分間続け、減圧を解除し、反応媒体を周囲温度まで冷却する。

【0032】このようにして水のようにクリアで澄んでいて透明無色であり経時的に安定である溶液が得られる。その溶液は37重量%のシリカ及び0.84重量%の水を含有し、780rev/minの速度で20℃で測定すると100mPa・sのブルックフィールド粘度を有する。

【0033】製造後6ヶ月間熱及び光から保護された適切な貯蔵条件下で、溶液はなお水のようにクリアで澄んでいて透明無色であり、しかも経時的に安定している(即ち、くもり現象の外観が全くないことが気づかれる)こと、溶液が前記条件下で6ヶ月間貯蔵後であってもなお均質であることが気づかれる。

【0034】実施例2

下記のを周囲温度で攪拌下、一緒に混合する：

— 70重量%の水を含有する、新しく製造された酸シリカゾル833g(即ち、水583.1g及び30重量%の個別化された粒子の形のシリカ(即ち、pH=2を有し、シロキサン結合で一緒に連結しない、25nmの平均直径を有するシリカ249.9g))；

— イソプロピルアルコール4182g(即ち、水性シリカゾルの水に対して717重量%)；

— トリプロピレングリコールジアクリレート442g(即ち、TPGDA1.47mol)；

— ビニルトリメトキシシラン218g(即ち、シリカのm²あたり0.0546ミリモルのシラン)。

【0035】かくして得られた反応混合物を実施例1と同様に処理する。このようにして水のようにクリアで澄んでいて無色透明であり経時的に安定である溶液が得られる。その溶液は43重量%のシリカ及び0.43重量

%の水を含有し、780rev/minの速度で20℃で測定すると90mPa・sのブルックフィールド粘度を有する。

【0036】実施例2では、熱及び光から保護されている適切な条件下で6ヶ月間貯蔵後であってもなお水のようにクリアで澄んでいて透明無色であり、しかも経時的に安定である溶液が得られることが気づかれる。

【0037】実施例3

下記のを周囲温度と一緒に混合する：

- － 70重量%の水（即ち、水583.1g）及び30重量%の個別化された粒子の形のシリカ（即ち、pH=2を有し、シロキサン結合と一緒に連結しない、12nmの平均直径を有するシリカ249.9g）を含有する、新しく製造された酸シリカゾル833g；
- － イソプロピルアルコール4182g（即ち、水性シリカゾルの水に対して717重量%）；
- － トリアロピレングリコールジアクリレート442g（即ち、TPGDA1.47mol）；
- － ビニルトリメトキシシラン218g（即ち、シリカのm²あたり0.0262ミリモルのシラン）。

【0038】かくして得られた反応混合物を実施例1と同様に処理する。このようにして水のようにクリアで澄んでいて無色透明であり経時的に安定である溶液が得られる。その溶液は38重量%のシリカ及び1.2重量%の水を含有し、780rev/minの速度で20℃で測定すると90mPa・sのブルックフィールド粘度を有する。

【0039】実施例3では、熱及び光から保護されている適切な条件下で6ヶ月間貯蔵後であってもなお水のようにクリアで澄んでいて透明無色であり、しかも経時的に安定である溶液が得られることが気づかれる。

【0040】実施例4

水のように無色透明であり、耐摩耗性及び耐引掻性を有する被覆の実現のための本発明による配合の使用の例。

a) まず、下記配合を20℃の周囲温度で混合することによって製造する：

- － 30重量部の実施例1のシリカオルガノゾル；
- － 70重量部のポリエーテルアクリレート変性アミノオリゴマー（例えばCray ValleyからのオリゴマーCN551）；
- － 3重量部の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとベンゾフェノン（例えばCiba GeigyからのIrgacure 500）の1/1（重量比）混合物。

【0041】b) かくして得られた混合物を約50g/m²の速度でガラス支持体上に付着する。このようにして被覆されたガラス支持体を25メートル/分の速度で移動するコンベヤ上に置き、被覆を120W/cmの定格出力でFusion Systemsランプから発生する紫外線によって照射する。

【0042】c) このように硬化された被覆の耐摩耗性を、二つのCS17摩耗ホイール及びそれらのそれぞれについて1000gの適用重量でテーバー摩耗試験によって評価した。1000サイクル後、7mgの重量損失が得られる。実施例1のシリカオルガノゾルのない同じ配合で同じ操作条件で試験したところ、30mgの重量損失が得られる。d) スチールウール定性試験によれば、実施例1のオルガノゾルを含有する被覆の耐引掻性においてオルガノゾルのない被覆に対して極めて良好な改良が観察される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C09D 133/06
143/04

識別記号

F I
C09D 133/06
143/04